

## Синтез, Кристаллическая Структура И Координационная Химия Хелатирующих Лигандов На Основе Ди-2-Пиридилметанимина С Солями Кадмия

1. Абулкосимова Гулноза
2. Исакулова Мархабо
3. Хамраева Дилнавоз
4. Насимов Хасан

Received 2<sup>nd</sup> May 2023,  
Accepted 3<sup>rd</sup> Jun 2023,  
Online 10<sup>th</sup> Jul 2023

<sup>1,2,3,4</sup> Самаркандский государственный университет

**Аннотация:** Хелатирующие лиганды играют важную роль в качестве органического связующего в построении многоядерных комплексов благодаря их прочному связыванию с ионами металлов. Таким образом, в этом исследовании были обнаружены два новых мостиковых лиганда с хелатирующими плечами, а именно 1,3-N,N'-[бис(ди(пиридин-2-ил)метил)]изофталамид(L1) и 1,4-N,N'-бис[(ди(пиридин-2-ил)метил)] терефталамид (L2)), изучено рентгеновской кристаллографии. Реакция L1 и L2 с солями металлов дала два многоядерных комплекса кадмия с молекулами формулы.

[{CdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>OH)(L1)CdCl<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] соответственно. Рентгеновская кристаллография показывает, что лиганды L1 и L2 использовали все четыре донора азота из звеньев ди-2-пиридилметанамина для хелатирования с ионами кадмия с образованием стабильных многоядерных комплексов. Комплексы также стабилизируются за счет супрамолекулярных взаимодействий, таких как водородные связи и укладка пи-пи, как это наблюдается при упаковке кристаллов.

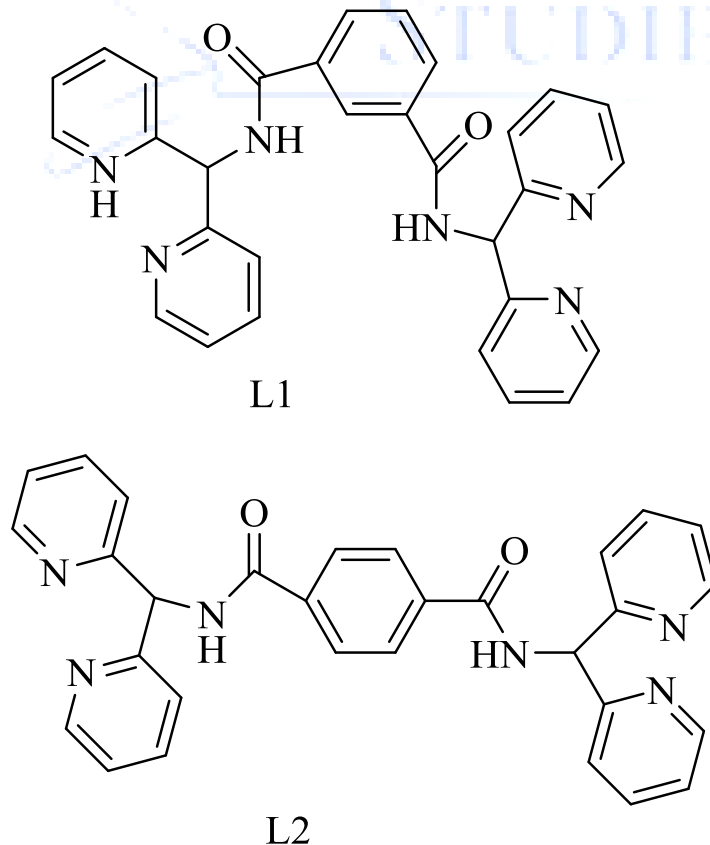
**Ключевые слова:** кристалл, хелатирующие лиганды, синтез, многоядерных комплекса кадмия, супрамолекула.

### Введение

Использование мостиковых лигандов, которые обладают способностью хелатировать каждый металлический центр, соединенный лигандом, важно для повышения стабильности многоядерных комплексов или усиления взаимодействий металл–металл [1-4]. Например, Стил и его коллеги сообщили о многих комплексах, полученных из мостиковых лигандов, содержащих ди-2-пиридилные хелатирующие мотивы, таких как мостиковые гетероциклические лиганды на основе ди-2-пиридиламина с серебром(I), медью(II) и палладием(II) [2-5]. При реакции с солями серебра лиганды действуют как расходящиеся

мостиковые звенья, причем только два из четырех пиридиновых колец участвуют в координации с образованием одномерных координационных полимеров. И наоборот, при реакции с медью(II) и палладием(II) лиганд использует все четыре донора азота для координации с металлическими центрами и образования стабильных дискретных двухъядерных комплексов [5]. Наряду с этим интересом были предприняты значительные усилия по созданию мостиковых лигандов с гибкими ди-2-пиридилными хелатирующими фрагментами [6-12]. Дополнительным разделителем в ди-2-пиридилных хелатирующих фрагментах является важно не только обеспечить гибкость, но и свести к минимуму вероятность гидролиза, который характерен для других родственных соединений, описанных в литературе [2,4,5]. Кроме того, используя гибкие мостиковые лиганды, можно получить широкий спектр комплексов и кристаллическую упаковку.

Ди-2-пиридилметанамин является примером гибкого хелатирующего лиганда, который состоит из метиленовой прокладки между ди-2-пиридилными кольцами и амином. (Рис. 1). Соединение было изучено и ее коллегами в 2006 и продемонстрировал потенциал в качестве пригодного для вторичной переработки катализатора в реакциях перекрестного сшивания Suzuki [10]. До этого он был синтезирован, и химия координации с солями рутения была исследована Чангом и др. [11]. Однако было небольшим удивлением обнаружить, что это хелатообразующее соединение менее изучено, особенно в качестве связующего звена лигандов, и причина такого незначительного внимания не упоминалась ни в одном отчете. Следовательно, в соответствии с нашим интересом к расширению репертуара мостиковых лигандов, содержащих гибкие пиридилные фрагменты, доступных для исследований [12], и к исследуя их координационную химию в зависимости от типа лигандов, мы создали еще два новых двойных бидентатных мостиковых лиганда с элементами, присоединенными к ядру изофталамида (L1) и терефталамида (L2), как показано на Рисунок 1.



В принципе, хелатирующий блок ди-2-пиридилметана может координироваться с металлическими центрами с помощью трех режимов координации, которые являются хелатирующими, монодентатными или мостиковыми. Между тремя способами преобладающим способом координации ди-2-пиридилметана является хелатирование с определенным металлическим центром через два донорных атома азота. Следовательно, данное исследование проведено с целью дальнейшего изучения хелатирующего потенциала мостиковых лигандов и определения режимов хелатирования, предпочитаемых соединениями L1 и L2 соответственно.

### Материалы и методы

#### Синтез лигандов: 1,3-N,N'-[бис(ди-(пиридин-2-ил)метил)] изофталамид (L1)

Изофталойлхлорид (0,55 г, 2,8 ммоль) растворяли в дихлорметане (40 мл). Затем к раствору добавляли ди-(2-пиридил)метиламин (1,01 г, 5,5 ммоль) и триэтиламин (0,76 мл, 5,5 ммоль) и нагревали с обратным холодильником в течение 72 часов. Растворитель удаляли в вакууме с получением коричневого твердого вещества, которое собирали, промывали диэтиловым эфиром, высушивали и перекристаллизовывали из этанола с получением L1 в виде светло-коричневого твердого вещества (0,90 г, 63%).

**1,4-N,N'-бис[(ди(пиридин-2-ил)метил)]терефталамид(L2)**, Терефталойл хлорид (0,30 г, 1,5 ммоль) растворяли в дихлорметане (40 мл). Затем к раствору добавляли ди-(2-пиридил)метиламин (0,55 г, 3,0 ммоль) и триэтиламин (0,41 мл, 3,0 ммоль) и нагревали с обратным холодильником в течение 72 часов. Растворитель удаляли в вакууме с получением коричневого твердого вещества L2. Твердое вещество промывали диэтиловым эфиром, сушили и перекристаллизовывали из этанола с получением L2 в виде мелкодисперсного коричневого твердого вещества (0,43 г, 57%).

#### Синтез комплексов кадмия: $[\{CdCl_2(CH_3OH)(L1)CdCl_2\}_2]$

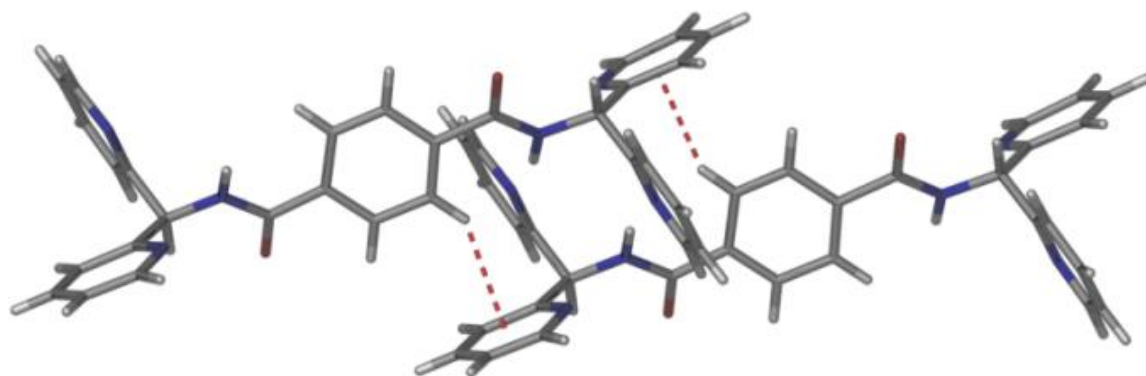
Раствор  $CdCl_2$  (0,037 г, 0,20 ммоль) растворяли в метаноле (5 мл), нагревали в течение 20 минут, затем добавляли по каплям к раствору L1 (0,051 г, 0,10 ммоль), который растворяли в метаноле (10 мл). Бесцветный раствор дополнительно нагревали в течение 45 минут, прежде чем оставить для испарения при комнатной температуре. Через три недели в растворе образовался  $[\{CdCl_2(CH_3OH)(L1)CdCl_2\}_2]$  в виде бесцветных кристаллов с низким выходом (0,015 г, 16%).

### Результаты и обсуждение

Ди-2-пиридилметиламин был синтезирован с использованием методов восстановительного аминирования, которые требуют двух стадий реакций, описанных в литературных методиках [14]. На первой стадии способа ди-2-пиридилкетон обрабатывали гидроксиламином с получением оксима ди-2-пиридилкетона и восстанавливали цинковым порошком в водном растворе аммиака с получением ди-2-пиридилметанимина с выходом 90%.

Как видно из кристаллической структуры, два пиридилных кольца не являются компланарными. Кольца расположены в транс-конформациях, которые сблизили атомы азота из двух пиридилных колец. Такая конформация наблюдалась в кристаллической структуре родственного хелатирующего лиганда, а именно 1,2-бис(ди-пиридиламинометил)бензола [2].

Упаковка L2 стабилизируется за счет супрамолекулярного взаимодействия (C-H... $\pi$ ) между атомом водорода фенильной группы кольцо и подвеска из пиридина с межцентровым расстоянием 2,788 Å. Это расстояние близко к другим расстояниям взаимодействия edge-on C-H... $\pi$ , указанным для других соединений.



### Вывод

Были успешно исследованы синтез и координационная химия дважды бидентатных мостиковых лигандов со звеньями. В результате этого исследования было подтверждено, что лиганды L1 и L2 использовали все четыре донорных атома азота из хелатирующих звеньев для связывания с ионами кадмия и образования стабильных многоядерных комплексов. Подобно другим лигандам, включающим два ди-2-пиридилметильных хелатирующих мотива, лиганды L1 и L2 легко соединяют два металла

бидентатным хелатированием в центре каждого металла. Работа, описанная в этом документе, может быть дополнительно расширена путем поиска условия, ограничивающие гидролиз лигандов при реакции с солями других металлов, поскольку из этого исследования могут быть выделены только комплексы кадмия.

### Литература

1. Sumby C. J. (2011). Bridging ligands comprising two or more di-2-pyridylmethyl or amine arms: alternatives to 2,2'- bipyridyl-containing bridging ligands. *Coordination Chemistry Review*, 255: 1937 – 1967.
2. Antonioli B., Clegg J. K., Bray D. J., Gloe K., Gloe K., Kataeva O. N., Lindoy L. F., McMurtrie J. C., Steel P. J., Sumby C. J. and Wenzela M. (2006). Silver(I) complexation of linked 2,2'-dipyridylamine derivatives. *Synthetic, solvent extraction, membrane transport and X-ray structural studies*. *Dalton Transaction*, 40: 4783 – 4794.
3. Sumby C. J. and Steel P. J. (2007). Steel Mono- and dinuclear ruthenium complexes of bridging ligands incorporating two di-2-pyridylamine motifs: *Synthesis, spectroscopy and electrochemistry*. *Polyhedron*, 26: 5370 – 5381.
4. Насимов Х. М., Боймуратова Г. О. исследование влияния координационного соединения 6-бензиламинопурина с гексгидратом нитрат кобальта-ii на хлопчатника бухара-102 //Евразийский журнал медицинских и естественных наук. – 2023. – Т. 3. – №. 1 Part 1. – С. 102-104.
5. Насимов Х. М., Боймуратова Г. О. исследование влияния координационного соединения 6-бензиламинопурина с гексгидратом нитрат кобальта-ii на хлопчатника бухара-102 //Евразийский журнал медицинских и естественных наук. – 2023. – Т. 3. – №. 1 Part 1. – С. 102-104.
6. Баймуратова Г. О., Саиткулов Ф. Э., Насимов К. М. Ж. Г. Рагимов, М. Тугалов. (2022). Изучить процессы биохимического действия 6-бензиламинопурина с дигидратом нитрата

- кобальта-II на сорте "Morus alba" растения Moraceae // Eurasian Journal of Physics, Chemistry and Mathematics. – Т. 3. – С. 39-42. [Академия Google]
7. Баймуратова Г. О. Изучить процессы биохимического действия 6-бензиламинопурина с дигидратом нитрата кобальта-II на сорт "Morus alba" растения Moraceae // Eurasian Journal of Physics, Chemistry and Mathematics. – 2022. – Т. 3. – С. 39-42. [Академия Google]
  8. Баймуратова Г. О., Насимов К. М. Координация соединения хлорида кобальта с 6-бензиламинопурином и объяснение его биологической активности // Kimyo va tibbiyot: nazariyadan amaliyotgacha. – 2022. – С. 60-62. [Академия Google]
  9. Муродович Н. Х. Получение и структура 6-бензиламинопурина // Международный междисциплинарный научно-исследовательский журнал «Галактика». – 2021. – Т. 9. – No 12. – С. 724-726. [Академия Google]
  10. Насимов Х. М., Баймуратова Г. О. Изучение влияния координационного соединения 6-бензиламинопурина с гексагидратом нитрата кобальта-II на хлопок Бухара-102 // Евразийский журнал медицинских и естественных наук. – 2023. – Т. 3. – No 1. - С. 102-104. [Академия Google]
  11. Баймуратова Г. О. Синтез координационного соединения хлорида кобальта с 6-бензиламинопурином и объяснение его биологической активности // Американский журнал социально-гуманитарных исследований. – 2022. – Т. 3. – No 4. – С. 54-56. [Академия Google]
  12. Саиткулов Ф. Стимуляторы сельскохозяйственных культур на основе хиназолина-4-она // Модели и методы в современной науке. – 2023. – Т. 2. – No 1. – С. 34-38. [Академия Google]